

PCT WELTORGANISATION
INTERNATIONALE ANMELDUNG VER
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C04B 20/10, 28/18, 38/08		A	WO 9604217A1
		Veröffentlichungsdatum: 15. Februar 1996 (15.02.96)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03053 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. August 1995 (01.08.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 27 481.5 3. August 1994 (03.08.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KOCH MARMORIT GMBH [DE/DE]; Ellighofen 6, D-79283 Bollschweil (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TANK, Volker [DE/DE]; Ölbergweg 12, D-79283 Bollschweil (DE). (74) Anwälte: WERNER, Hans-Karsten usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-50667 Köln (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: INORGANIC LIGHTWEIGHT MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING IT (54) Bezeichnung: ANORGANISCHER LEICHTWERKSTOFF UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The inorganic lightweight material is composed of a mixture that is hydrothermally combined with water vapor at 120° to 300° C and set in molds and that consists of finely ground lightweight aggregate and approximately the same amount by weight of finely ground alkaline earth hydroxide or a dry pourable powder which has surface-adhesive alkaline earth silicate hydrates and/or gels that are produced by bringing silicate-containing lightweight aggregates into contact with aqueous alkaline earth hydroxide, removing the excess liquid phase and then drying the solid phase.</p> (57) Zusammenfassung <p>Der anorganische Leichtwerkstoff besteht aus einem hydrothermal bei 120 °C bis 300 °C mit Wasserdampf verbundenen, in Formen gefüllten Gemisch aus feinvermahlenem Leichtzuschlag und etwa der gleichen Gewichtsmenge feinvermahlenem Erdalkalihydroxid oder einem trockenen, rieselfähigen Pulver, welches an der Oberfläche haftende Erdalkalisilikathydrate und/oder -gele aufweist, die erhältlich sind durch Kontakt von silikathaltigen Leichtzuschlägen mit wässrigem Erdalkalihydroxid, Entfernung der überschüssigen flüssigen Phase und anschließendes Trocknen der festen Phase.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Anorganischer Leichtwerkstoff und
Verfahren zu seiner Herstellung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein anorganischer Leichtwerkstoff, welcher aus Leichtzuschlägen und anorganischen Bindern herstellbar ist sowie das Verfahren zu seiner Herstellung. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Zwischenprodukt, welches in einfacher Weise zu diesem anorganischen Leichtwerkstoff verarbeitet werden kann.

Es ist bekannt, anorganische Binder wie Zemente und mit Wasser abbindende Calciumsulfate zu Leichtwerkstoffen zu verarbeiten. Ein Nachteil dieser Leichtwerkstoffe ist, daß sie nach dem Abbinden des Bindemittels getrocknet werden müssen, da sie anderenfalls nicht ihre optimalen Eigenschaften aufweisen.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, anorganische Leichtwerkstoffe aus Leichtzuschlägen und anorganischen Bindern herzustellen, die nach ihrer Fertigung unmittelbar eingesetzt werden können und keinem langwierigen und kostspieligen Trocknungsprozeß unterworfen werden müssen. Dabei ist zu beachten, daß diese Leichtwerkstoffe bezüglich ihrer Eigenschaften mindestens die Qualität aufweisen müssen, die bisherige Leichtwerkstoffe besitzen.

Es wurde jetzt gefunden, daß es möglich ist, anorganische Leichtwerkstoffe herzustellen aus silikathaltigen Leichtzuschlägen, wenn man die Oberflächen dieser silikathaltigen Leichtzuschläge mit wäßrigem Erdalkalihydroxid in Kontakt bringt, wobei

- 2 -

sich oberflächlich haftende Erdalkalisilikathydrate oder -gele bilden. Die Leichtzuschläge können nach Abtrennung der überschüssigen flüssigen Phase zu einem rieselfähigen Pulver getrocknet werden, welches problemlos gelagert, transportiert und schließlich zum Leichtwerkstoff verarbeitet werden kann. Dazu wird dieses Pulver in Formen eingefüllt und bei Temperaturen von 120°C bis 300°C, vorzugsweise 200 bis 250°C, mindestens 30 Minuten mit Wasserdampf behandelt. Hierbei verbindet sich das Pulver zu dem Leichtwerkstoff, in dem sich an den Berührungsflächen ein stabiles Gefüge aus verfilzten Nadeln ausbildet.

Weiterhin wurde gefunden, daß die Kontaktzeit zwischen den Leichtzuschlägen und dem wäßrigen Erdalkalihydroxid sogar auf die Zeit Null reduziert werden kann, wenn die Leichtzuschläge mit etwa der gleichen Gewichtsmenge feinvermahlenem trockenem Erdalkalihydroxid vermischt werden. Auch diese Gemische reagieren im Autoklaven unter den genannten hydrothermalen Bedingungen ähnlich wie die mit wäßrigen Erdalkalihydroxid vorbehandelten Pulver zu dem gewünschten Leichtwerkstoff.

Der erfindungsgemäße anorganische Leichtwerkstoff besteht somit vor allem aus einem hydrothermal bei 120°C bis 300°C, vorzugsweise bei 200 bis 250°C mit Wasserdampf verbundenen, in Formen gefüllten, trockenem Gemisch oder trockenem, rieselfähigen Pulver, welches an der Oberfläche haftende Erdalkalisilikathydrate und/oder -gele aufweist, die erhältlich sind durch Kontakt von silikathaltigen Leichtzuschlägen mit wäßrigen Erdalkalihydroxid, Abtrennung der überschüssigen flüssigen Phase und anschließendes Trocknen der festen Phase.

Der erfindungsgemäße anorganische Leichtwerkstoff weist im allgemeinen Rohdichten im Bereich zwischen 0,1 bis 1,0 kg/dm³ auf.

Als silikatischer Leichtzuschlag verwendbar sind vor allem Vermiculit, Bims, Perlit, Schaumglas und Gemische derselben, die unzerstört oder feinvermahlen sind. Geeignet sind auch die bei der Herstellung von geblähten Perliten und Vermiculiten

- 3 -

anfallenden Feinfraktionen, die als unerwünschter Abfall jetzt gut verwertet werden können. Vorzugsweise wird dazu das Material vermahlen auf eine Korngröße 80 % unter 5 μm .

Als wäßriges Erdalkalihydroxid verwendbar sind vor allem Kalkhydrat, Dolomithydrat, Magnesiumhydrat aber auch Zemente oder Gemische derselben.

Als Zemente kommen prinzipiell alle Zemente in Frage, die im Kontakt mit Wasser Erdalkalihydroxid freisetzen, nämlich Portland-Zement, Tonerde-Zement, Tonerde-Schmelzzement aber auch Hochofenschlacke und alkalische Flugaschen, deren Alkalität vor allem auf Erdalkalihydroxide zurückzuführen ist.

Je nach Reaktionsfähigkeit und Reaktionsbedingungen bilden sich beim Kontakt an den Oberflächen dieser Leichtzuschlägen haftende Erdalkalisilikathydrate oder -gele aus. Die so vorbehandelten mit Erdalkalihydroxid gesumpften Leichtzuschläge können nach Entfernung der überschüssigen flüssigen Phase getrocknet werden zu rieselfähigen Pulvern. Das Trocknen kann dabei in Abhängigkeit von der Trocknungsart und der Trocknungsgeschwindigkeit zwischen Raumtemperatur und maximal 1.000°C geschehen, nämlich bei Temperaturen, bei denen sich die Erdalkalisilikathydrate und -gele noch nicht endgültig zu den wasserfreien Formen umwandeln.

Erstaunlicherweise sind die trockenen Gemische oder die zunächst naß hergestellten Pulver unter hydrothermalen Bedingungen (120°C bis 300°C, vorzugsweise 200 bis 250°C und Wasserdampfatmosphäre) in der Lage, an ihren Kontaktflächen ein stabiles Gefüge aus verfilzten Nadeln auszubilden, welches die Pulverteilchen miteinander verbindet. Diese Reaktion unter hydrothermalen Bedingungen benötigt im allgemeinen Zeiten von mindestens 30 Minuten, kann aber auch einige Stunden dauern. Nach dem Abkühlen erhält man in jedem Fall einen bereits trockenen Leichtwerkstoff, der die Form aufweist, die man dem Pulver vor der hydrothermalen Reaktion gegeben hat. Es ist somit auch durchaus

- 4 -

möglich, diesen Leichtwerkstoff in größeren Blöcken herzustellen, die anschließend in kleinere Einheiten zersägt werden. Auf alle Fälle beträgt die Restfeuchte im allgemeinen nur noch bis zu 5 %, welche nicht mehr durch einen zusätzlichen Trockenschritt entfernt werden muß.

Ein weiterer Fortschritt der erfindungsgemäßen Leichtwerkstoffe ist, daß sie schwindfrei sind, so daß die gewünschte Form genau vorgegeben werden kann. Es ist somit nicht nötig, wie bei bisher bekannten Leichtwerkstoffen zu berücksichtigen, daß während des Abbindens ein Schwinden oder eine Ausdehnung stattfindet.

Die Rohdichte des erfindungsgemäßen Leichtwerkstoffs hängt auch davon ab, in welchem Umfang die ursprüngliche Struktur des Leichtzuschlages erhalten geblieben ist. Darüber hinaus hängt die Rohdichte von der Schüttdichte des Gemisches oder des trockenen rieselfähigen Pulvers in der Form ab. Es verbleiben nämlich im fertigen Leichtwerkstoff weitgehend die materialfreien Zwischenräume, die bereits das geschüttete oder verdichtete Pulver besitzt.

Selbstverständlich ist es möglich, dem erfindungsgemäßen Leichtwerkstoff organische oder anorganische faserförmige Stoffe zuzusetzen, die die physikalischen Eigenschaften des fertigen Leichtwerkstoffs verbessern. Entscheidend ist aber, daß während des hydrothermalen Prozesses ausreichende Kontaktflächen zwischen den Pulverteilchen bestehen, so daß diese durch das Gefüge von verfilzten Nadeln miteinander verbunden werden. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen ist es aber durchaus möglich, dem Pulver auch andere Zuschläge organischer oder anorganischer Substanzen beizumischen, die die endgültigen Eigenschaften des Leichtwerkstoffes modifizieren.

Das Verfahren zur Herstellung der Leichtwerkstoffe besteht darin, daß entweder die feinvermahlenen silikatischen Leichtzuschläge mit etwa der gleichen Gewichtsmenge feinvermahlenen Erdalkalihydroxid vermischt, oder die Oberflächen der silikat-

- 5 -

haltigen Leichtzuschläge zunächst mit wäßrigen Erdalkalihydroxid so in Kontakt gebracht werden, daß sich oberflächlich haftende Erdalkalisilikathydrate oder -gele bilden, danach die überschüssige flüssige Phase abgetrennt und die Leichtzuschläge als feste Phase zu einem rieselfähigen Pulver getrocknet und danach entweder das trockene Gemisch oder das getrocknete Pulver in Formen eingefüllt und bei Temperaturen von 120°C bis 300°C mindestens 30 Minuten mit Wasserdampf behandelt wird, wobei das Gemisch oder das Pulver zu dem Leichtwerkstoff verbunden wird.

Als Zwischenprodukt dieses Verfahrens einsetzbar ist somit das hydrothermal verklebbare, trockene, rieselfähige Pulver, welches an der Oberfläche haftende Erdalkalisilikathydrate oder -gele aufweist, die erhältlich sind durch Kontakt von silikathaltigen Leichtzuschlägen mit wäßrigem Erdalkalihydroxid und anschließendem Trocknen.

Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens, nämlich die Reaktion der Oberflächen der silikathaltigen Leichtzuschläge mit wäßrigem Erdalkalihydroxid dauert in besonders günstigen Fällen nur wenige Minuten. Es kann sogar in die Aufheizphase der hydrothermalen Behandlung eines trockenen Gemisches aus feinvermahlenem Leichtzuschlag und feinvermahlenem Erdalkalihydroxid verlagert werden. Diese Stufe kann aber auch in anderen Fällen mehrere Monate benötigen, nämlich, wenn das eingesetzte grobkörnige Silikat mit dem verwendeten wäßrigen Erdalkalihydroxid nur sehr langsam zu Erdalkalisilikathydraten oder -gelen reagiert. Während dieser Einsumpfzeit kann gegebenenfalls durch vorsichtiges Umrühren homogenisiert werden. Insbesondere, wenn sehr niedrige Rohdichten angestrebt werden, sollte darauf geachtet werden, daß dabei die Struktur des eingesetzten grobkörnigen Leichtzuschlages möglichst wenig zerstört wird. In einigen Fällen kann es von Vorteil sein, dem wäßrigen Erdalkalihydroxid mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel zuzusetzen. Geeignet sind niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanole und Aceton.

- 6 -

Die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Abtrennung der überschüssigen flüssigen Phase und das Trocknen. Die Abtrennung der überschüssigen flüssigen Phase kann durch Sieben, Zentrifugieren und einfaches Dekantieren erfolgen. Es stört die anschließende Trocknung und die Eigenschaften des Endproduktes nicht, wenn gewisse Mengen flüssiger Phase anhaften bleiben. Das Trocknen kann in üblicher Weise erfolgen in Trockenschränken, Öfen oder sonstigen Trocknungseinrichtungen wie Mikrowellen, die ein mechanisch schonendes Trocknen gestatten. Eine thermische Schonung beim Trocknen ist nicht erforderlich, sofern dafür gesorgt wird, daß die Teilchen nicht soweit erhitzt werden, daß sich die zunächst gebildeten Erdalkalisilikathydrate oder -gele thermisch zersetzen. Dies ist im allgemeinen gewährleistet, wenn vermieden wird, die Teilchen über 1.000°C zu erhitzen. Erstaunlicherweise kann somit der Trocknungsprozeß bei Temperaturen erfolgen, die deutlich über den Temperaturen liegen, die in der letzten Stufe, nämlich der hydrothermalen Behandlung, zum Einsatz kommen. Die hydrothermale Verbindung der Teilchen erfolgt vorzugsweise bei einer Reaktionstemperatur zwischen 200°C und 250°C. Bei Temperaturen unter 120°C ist das Wachstum der Kristalle zu langsam. Bei Temperaturen über 300°C kommt es unter den hydrothermalen Bedingungen zu einer raschen Umwandlung der Erdalkalisilikathydrate oder -gele zu Strukturen, die nicht mehr in der Lage sind, an den Kontaktstellen ein stabiles Gefüge aus verfilzten Nadeln auszubilden.

Die erfindungsgemäßen Leichtwerkstoffen weisen eine von der Rohdichte abhängige Wärmeleitfähigkeit auf. Es ist ohne weiteres möglich, den Bereich von 0,03 bis 0,1 W/m²K zu erreichen. Als Formen für den Leichtwerkstoff kommen insbesondere Platten oder Steine in Frage. Es ist aber erfindungsgemäß ohne weiteres möglich, auch runde oder verwinkelte Formen herzustellen, die dann bei der Verarbeitung in einfacher Weise Sonderaufgaben erfüllen können.

Bei einer besonders einfachen aber erfindungsgemäß sehr typischen Ausführung wird gemahlener oder nicht gemahlener geblähter

- 7 -

Perlit in wäßrigem Calciumhydroxid einige Tage gesumpft. Nach dem vorsichtigen mechanischen Entfernen der überschüssigen flüssigen Phase wird der Perlit mit einer oberflächlich haftenden Schicht aus Erdalkalisilikathydrat und/oder -gel getrocknet, wobei mechanisch schonende Bedingungen zur Anwendung kommen. Das so erhaltene trockene, rieselfähige Pulver wird in Formen gefüllt und bei Temperaturen zwischen 120°C bis 300°C mindestens 30 Minuten mit Wasserdampf behandelt. Dabei verbinden sich die Teilchen zu dem Leichtwerkstoff. Die Untersuchung des neuen Leichtwerkstoffes zeigte, daß sich an den Berührungsflächen ein stabiles Gefüge aus verfilzten Nadeln ausgebildet hat, welches die Teilchen ausreichend fest miteinander verbindet. Die so erhaltenen Körper aus Leichtwerkstoff können gesägt werden. Sie weisen Dichten deutlich unter 1,0 kg/dm³ auf. Bei Erhalt der grobkörnigen Perlitestruktur liegt die Rohdichte bei 0,15 kg/dm³. Bei einer weiteren Ausführungsform wird feinstvermahlener Perlitestaub mit etwa der gleichen Gewichtsmenge an feinvermahlenem, trockenem Calciumhydroxid vermischt. Auch dieses trockene Gemisch liefert bei hydrothermalen Behandlung einen guten Leichtwerkstoff, dessen Dichte jedoch höher liegt, nämlich im Bereich von 0,25 bis 0,35 kg/dm³. Die Korngrößen des Leichtzuschlags und des Calciumhydroxids lagen dabei 80 % unter 5 µm.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Anorganischer Leichtwerkstoff bestehend aus einem hydrothermal bei 120°C bis 300°C mit Wasserdampf verbundenen, in Formen gefüllten Gemisch aus feinvermahlenem Leichtzuschlag und etwa der gleichen Gewichtsmenge feinvermahlenem Erdalkalihydroxid oder einem trockenen, rieselfähigen Pulver, welches an der Oberfläche haftende Erdalkalisilikathydrate und/oder -gele aufweist, die erhältlich sind durch Kontakt von silikathaltigen Leichtzuschlägen mit wäßrigen Erdalkalihydroxid, Entfernung der überschüssigen flüssigen Phase und anschließendes Trocknen der festen Phase.
2. Anorganischer Leichtwerkstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohdichte im Bereich von 0,1 bis 1,0 kg/dm³ liegt.
3. Anorganischer Leichtwerkstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als silikatischer Leichtzuschlag verwendet wurde Vermiculit, Bims, Perlit, Schaumglas oder Gemische derselben.
4. Anorganischer Leichtwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßriges Erdalkalihydroxid verwendet wurde Kalkhydrat, Dolomithydrat, Magnesiumhydrat, Zemente oder Gemische derselben.
5. Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Leichtwerkstoffes aus silikathaltigen Leichtzuschlägen und anorganischen Bindern, dadurch gekennzeichnet, daß entweder die feinvermahlenen silikatischen Leichtzuschläge mit etwa der gleichen Gewichtsmenge feinvermahlenem Erdalkalihydroxid vermischt oder die Oberflächen der silikatischen Leichtzu-

- 9 -

schläge zunächst mit wäßrigem Erdalkalihydroxid so in Kontakt gebracht werden, daß sich oberflächlich haftende Erdalkalisilikathydrate oder -gele bilden, danach die überschüssige flüssige Phase abgetrennt und die Leichtzuschläge als feste Phase zu einem rieselfähigen Pulver getrocknet und danach entweder das trockene Gemisch oder das getrocknete Pulver in Formen eingefüllt und bei Temperaturen von 120°C bis 300°C mindestens 30 Minuten mit Wasserdampf behandelt wird, wobei das Gemisch oder das Pulver zu dem Leichtwerkstoff verbunden wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem wäßrigen Erdalkalihydroxid mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel zugesetzt werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein niedere Alkohol oder Aceton ist.
8. Hydrothermal verklebares, trockenes, rieselfähiges Pulver, welches an der Oberfläche haftende Erdalkalisilikathydrate oder -gele aufweist, die erhältlich sind durch Kontakt von silikathaltigen Leichtzuschlägen mit wäßrigem Erdalkalihydroxid und anschließendem Trocknen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B20/10 C04B28/18 C04B38/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,2 547 042 (G.R. POLE) 3 April 1951 see claim 1 ---	8
A	US,A,2 698 251 (F.L. SHEA ET AL.) 28 December 1954 see claim 1 ---	1,4,5,8
A	FR,A,1 533 660 (UTOLIT AG) 19 July 1968 see claims 1,5,6,10,17 ---	1,3,5,8
A	US,A,3 597 249 (R.F. SHANNON) 3 August 1971 see abstract ---	1,4,5,8
A	DE,A,26 27 823 (GENERAL REFRACTORIES CO.) 30 December 1976 see claim 1 ---	1,3-5
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 1995

Date of mailing of the international search report

27. 11. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Daeleman, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03053

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 2, 13 July 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11780h, N.V. MESROPYAN ET AL. page 285; see abstract & PROM-ST. STROIT. ARKHIT. ARM., vol. 12, 1986 RUSS., pages 32-33, -----	1,3-5
A	FR,A,2 144 795 (STAMICARBON) 16 February 1973 see page 1, line 38 - page 2, line 5; claim 1 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03053

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2547042	03-04-51	NONE	
US-A-2698251	28-12-54	NONE	
FR-A-1533660	27-11-68	NONE	
US-A-3597249	03-08-71	NONE	
DE-A-2627823	30-12-76	US-A- 4033783	05-07-77
		CA-A- 1058475	17-07-79
		GB-A- 1546243	23-05-79
		JP-A- 52128919	28-10-77
FR-A-2144795	16-02-73	GB-A- 1388556	26-03-75
		BE-A- 785857	05-01-73
		DE-A- 2232813	25-01-73
		NL-A- 7117326	09-01-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03053

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C04B20/10 C04B28/18 C04B38/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,2 547 042 (G.R. POLE) 3.April 1951 siehe Anspruch 1 ---	8
A	US,A,2 698 251 (F.L. SHEA ET AL.) 28.Dezember 1954 siehe Anspruch 1 ---	1,4,5,8
A	FR,A,1 533 660 (UTOLIT AG) 19.Juli 1968 siehe Ansprüche 1,5,6,10,17 ---	1,3,5,8
A	US,A,3 597 249 (R.F. SHANNON) 3.August 1971 siehe Zusammenfassung ---	1,4,5,8
A	DE,A,26 27 823 (GENERAL REFRACTORIES CO.) 30.Dezember 1976 siehe Anspruch 1 ---	1,3-5
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17.November 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. 11. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Daeleman, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03053

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 2, 13.Juli 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 11780h, N.V. MESROPYAN ET AL. Seite 285; siehe Zusammenfassung & PROM-ST. STROIT. ARKHIT. ARM., Bd. 12, 1986 RUSS., Seiten 32-33, ---	1,3-5
A	FR,A,2 144 795 (STAMICARBON) 16.Februar 1973 siehe Seite 1, Zeile 38 - Seite 2, Zeile 5; Anspruch 1 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03053

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2547042	03-04-51	KEINE	
US-A-2698251	28-12-54	KEINE	
FR-A-1533660	27-11-68	KEINE	
US-A-3597249	03-08-71	KEINE	
DE-A-2627823	30-12-76	US-A- 4033783	05-07-77
		CA-A- 1058475	17-07-79
		GB-A- 1546243	23-05-79
		JP-A- 52128919	28-10-77
FR-A-2144795	16-02-73	GB-A- 1388556	26-03-75
		BE-A- 785857	05-01-73
		DE-A- 2232813	25-01-73
		NL-A- 7117326	09-01-73

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.